

## ПОЛУЧЕНИЕ ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНОЙ ПРИСАДКИ НА ОСНОВЕ ГЕКСЕНА – 1

А. Ю. Воропаев\*, В. П. Юдин\*\*, В. Н. Вережников\*

\*Воронежский государственный университет

\*\*Воронежский филиал ФГУП «НИИСК»

Поступила в редакцию 05.04.2017 г.

**Аннотация.** Рассмотрены и изучены возможные методы промышленного производства противотурбулентных присадок на современных заводах синтетического каучука Российской Федерации. Изучены способы полимеризации гексена-1 в среде различных растворителей на каталитических системах Циглера-Натта, получены и испытаны опытные образцы ПТП в суспензионной форме.

**Ключевые слова:** полиолефины, полигексен, противотурбулентные присадки, водная дегазация, безводная дегазация.

**Abstract.** Possible industrial production methods of anti-turbulent additives were considered and researched at the modern factory of Synthetic Rubber of Russian Federation. The methods of a polymerization of hexene-1 in a medium of various solvents on catalytic Ziegler-Natta systems were researched. Test samples of drag reduction agent were obtained and tested in a suspension form.

**Keywords:** polyolefin, polyhexen, anti turbulent additives, water degassing, aqueous degassing, anhydrous degassing.

Одной из основных проблем, возникающих в процессе транспортировки нефти, является гидравлическое сопротивление жидкости в условиях турбулентного течения, что ограничивает пропускную способность трубопровода. Применение противотурбулентных присадок (ПТП) в количестве 10-40 ppm позволяет существенно увеличить пропускную способность [1].

Впервые эффект снижения гидродинамического сопротивления течения жидкостей в цилиндрическом канале при добавлении небольших количеств линейного растворимого полимера был обнаружен и исследован Томсом и сотрудниками [2]. Существуют три необходимых условия для проявления эффекта Томса: хорошая растворимость полимера в нефти, высокая молекулярная масса полимера, турбулентный режим течения нефти в трубопроводе. Первоначально в нефтепроводах использовались противотурбулентные присадки растворного типа (компания «Сопосо») [3]. В последние годы внимание переключилось на создание ПТП в форме полимерной суспензии

в маловязкой дисперсионной среде. Основными достоинствами таких ПТП являются более высокое содержание в них полимера и значительно меньшая вязкость, что существенно облегчает технологию их ввода в магистральный трубопровод.

Современные суспензионные ПТП для нефти представляют собой суспензии высокомолекулярных (со)полимеров на основе  $\alpha$ -олефинов в комбинированной среде органического и/или растительного происхождения, содержат от 20 до 35 % полимера и способны увеличивать производительность нефтепроводов до 25 %. Они должны сохранять устойчивость к расслоению в течение длительного времени и быть способны к применению в широком интервале температур [4].

Производство суспензионных противотурбулентных присадок в нашей стране отсутствует. Разработка технологического процесса и создание в РФ производства суспензионных противотурбулентных присадок является актуальной задачей.

В основе способов получения современных суспензионных ПТП лежит полимеризация высших альфа-олефинов (преимущественно гексена

или смеси гомологов олефинового ряда) в массе или в растворителе.

Целью данной работы является получение данных, необходимых для создания (и последующего внедрения) технологии производства на основе гексена-1 суспензионной присадки к углеводородам для снижения гидродинамического сопротивления при их транспортировке в условиях турбулентного течения.

На основании литературных данных и опыта промышленного использования известных ПТП можно утверждать, что достижение этой цели требует учета следующих обстоятельств.

Главными факторами, оказывающими влияние на эффективность полимера как противотурбулентной присадки, являются:

1) Молекулярная масса. Оптимальная молекулярная масса должна составлять 5-25 млн, при этом рабочая концентрация макромолекул в потоке нефти может составлять менее 10 ppm. При меньших значениях Мм снижение гидродинамического сопротивления практически не наблюдается;

2) Полимер должен медленно и при этом полностью растворяться в углеводороде (это свойство именуют «устойчивостью к растворению», оно способствует увеличению продолжительности действия присадки в углеводороде). «Устойчивость к растворению» в известной степени зависит от размера частиц полимера (степени дисперсности полимера в суспензии). Присадка суспензионного типа должна содержать тонкоизмельченный полимер, иначе процесс растворения полимера в нефтепроводе будет чересчур продолжительным, что скажется на результирующей эффективности ПТП.

3) Важный фактор – устойчивость полимера к механической деструкции, сохранение оптимального молекулярно-массового распределения на различных этапах изготовления ПТП, при транспортировке и других производственных операциях [5].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получение ПТП на основе гексена-1 осуществляли путем выполнения следующих известных стадий:

I. Проведение полимеризации.  
II. Получение крошки полимера для изготовления суспензии.

III. Выпуск товарной формы.

IV. Оценка эффективности продукта для снижения гидродинамического сопротивления.

I. Для проведения полимеризации использовали комплексный металлоорганический катализатор Циглера-Натта - каталитическую систему, до настоящего времени остающуюся единственной для получения полипропилена и для полимеризации высших олефиновых углеводородов [6]. Использовали катализатор с соотношением Ti:Al, равным 1:100. Такой катализатор позволяет получать стереорегулярные полимеры с высокой молекулярной массой (преимущественно изотактической структуры) [7].

Для полимеризации в массе в аппарат загружали 950 л мономера (гексена-1, охлаждали до 5°C и вводили раствор сокатализатора. Перемешивали 30 минут с максимальными оборотами мешалки. Подавали катализатор, при этом перемешивание снижали до 5 об/мин. Производили отбор проб каждый час; процесс вели до прекращения роста сухого остатка (9-10%). Затем в раствор полимера вводили дезактиватор.

В случае полимеризации в растворе применяли шихту (смесь нефрас С-2 (90%) + гексен-1 (10%)). В этом случае полимеризация проходила с более глубокой конверсией (70-80%), но процесс существенно замедлялся (табл. 1).

По результатам оценки молекулярно-массового распределения (рис.1) можно заключить, что при полимеризации в растворе содержание “рабочей” части молекулярной массы полимера больше на 10-15%, чем в случае блочной полимеризации.

II. Для получения из полимера суспензии нами были использованы два варианта выделения полимера (полученного при полимеризации в растворителе) из раствора (безводная дегазация и водная дегазация).

1) При безводной дегазации для выделения полимера применялась валковая машина. Процесс дегазации на валковых дегазаторах осуществляется за счет создания тонкой пленки полимеризата на поверхности вращающихся валков. Подвод

Таблица 1.

Характеристики процессов полимеризации

Процесс полимеризации	C <sub>гексена</sub> , масс. %	Масса катализатора m <sub>кат</sub> , г	Температура, °C	Время, час	Конверсия, %
В массе	100	0.25	20	1-2	5-7
Шихта	10	0.25	20	10-15	70-80

тепла осуществляется через внутренние полости пустотелых валков. Для ускорения процесса дегазации валки помещаются в герметичный кожух, внутри которого создается вакуум.

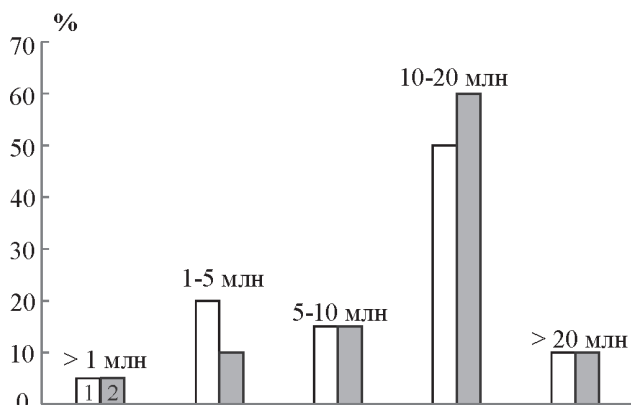


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение полимеров, полученных в массе (1) и в растворе (2).

Достоинствами валковых дегазаторов является отсутствие контакта каучука и паров растворителя с теплоносителем и легкость улавливания растворителя методом конденсации. Герметичность вакуум-валковой машины предохраняет продукт от попадания загрязнений, а обслуживающий персонал — от вредных паров.

После образования пленки полигексена выделенный полимер подавали в дробилку для получения частиц. При механическом измельчении возможно регулировать размер частиц. Нами исследовано влияние среднего размера частиц на время растворения. В 500 мл растворителя загружали 8 грт высушенного полимера и в стационарных условиях измеряли время растворения. Растворение контролировали, просвечивая раствор лазером и визуально оценивая его однородность.

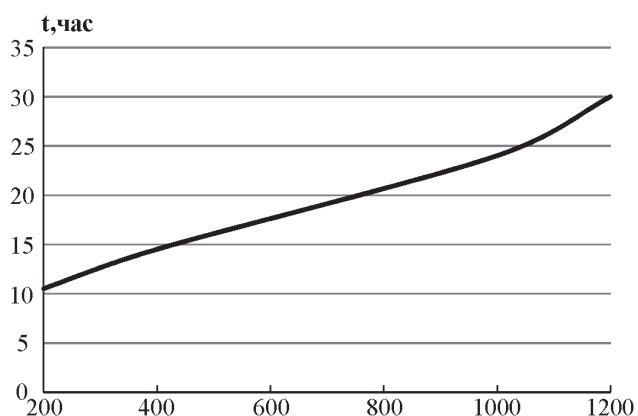


Рис. 2. Зависимость времени растворения частиц от их среднего диаметра.

Как видно из рис.2, предпочтительным является размер частиц в интервале 400 – 600 мкм.

Измерения средней молекулярной массы полимера ( $M_w$ ) показали, что при рассмотренном безводном способе выделения наблюдается довольно высокое снижение  $M_w$  (порядка 30 %), т.е. происходит значительная механическая деструкция полимера.

2) Водная дегазация. Процесс водной дегазации осуществляли путем диспергирования полимеризата в горячей воде. После отгонки нефраса и гексена из капель полимеризата образуются частицы полигексена – крошка, которую отделяли от воды и подавали на дальнейшую переработку. Тепло подводили паром, который барботировали через водную дисперсию крошки полигексена. Для предотвращения слипания частиц полимера в дегазатор вводили противоагломератор — стеарат кальция или "квантислип".

Размер частиц полигексена в полученной крошке регулировали диаметром форсунок, через которые подается раствор полимера. Чем меньше диаметр выходного отверстия, тем меньше частицы. В результате водной дегазации получена крошка полигексена размером 300-500 мкм.

В этом способе выделения полимера деструкции не так велика (порядка 10 – 15 %), что вполне допустимо и существенно не влияет на эффективность.

3) В качестве альтернативы различным видам дегазации для получения крошки был также использован метод блочной полимеризации до глубокой (близкой к 100%) конверсии мономера с последующим механическим низкотемпературным дроблением полимера (при минусовых температурах) до состояния крошки.

В аппарат загружали 950 л мономера (гексена-1), охлаждали до 5°C и вводили раствор сокатализатора. Перемешивали 30 минут с максимальными оборотами мешалки, после чего подавали катализатор (при этом перемешивание снижали до 5 об/мин). Производили отбор проб каждые 30 мин. При достижении конверсии 1 – 2 % раствор перекачивали в герметичный контейнер и помещали в холодильник на 2 недели. После этого из контейнера извлекали монолит, досушивали его и помещали в дробилку. Описанный режим полимеризации позволяет добиться глубокой конверсии полимера, более 90%, но приводит к образованию трудно растворимых молекулярных фракций ( $M_w$  выше 25 млн.). Найдено, что деструкция в результате дробления полученного полимера сопоставима с методом безводной дегазации.

III. Приготовление товарной формы. Содержание крошки полимера в дисперсии должно быть не более ~35%, при увеличении концентрации полигексена, частицы агломерируются. При этом необходимо выдержать баланс между удельным весом полимера и плотностью дисперсионной среды, что предотвратит оседание или всплывание частиц.

Для выполнения этих условий нами была предложена и использована дисперсионная среда, представляющая собой смесь высших альфа-спиртов и двухатомных спиртов. В качестве стабилизаторов дисперсии использовали соли стеариновых кислот.

IV. В заключение проведена оценка эффективности полученной присадки, мерой которой служит величина относительного снижения гидродинамического сопротивления (DR, %), характеризующая величину снижения энергетических затрат на перекачку жидкости при добавлении полимера. Величину DR определяли с помощью лабораторного турбулентного реометра, который подобен капиллярному вискозиметру. Основным элементом реометра является толстостенная металлическая трубка. Верхний открытый конец трубки сообщается с рабочей камерой реометра, куда заливается исследуемая жидкость. Через другой конец, снабженный автоматическим клапаном, жидкость имеет выход во внешнюю среду и далее попадает в приемник. В приемник собирается жидкость, прошедшая через трубку за определенное время, после чего её взвешивают. На турбулентном реометре замеряют вес чистого растворителя и растворов полимера с различной концентрацией при одинаковом времени истечения. Расчет эффективности производят по формуле:

$$DR = \left(1 - \left(\frac{m_{\text{растворителя}}}{m_{\text{раствора}}}\right)\right) * 100\%$$

Определили зависимость величины DR от концентрации полимеров (ppm), полученных разными способами, в углеводородном растворителе нефрас С-2. Полученные данные, представленные на рис. 3, показывают, что во всех случаях в области до 5 ppm величина DR резко возрастает с концентрацией, после чего незначительно понижается. Судя по данным, приведенным на рис. 3, в исследованной области концентраций (до 17 ppm) наиболее высокой эффективностью как противотурбулентная присадка обладает полимер, полученный полимеризацией в растворе и выделенный методом водной дегазации.

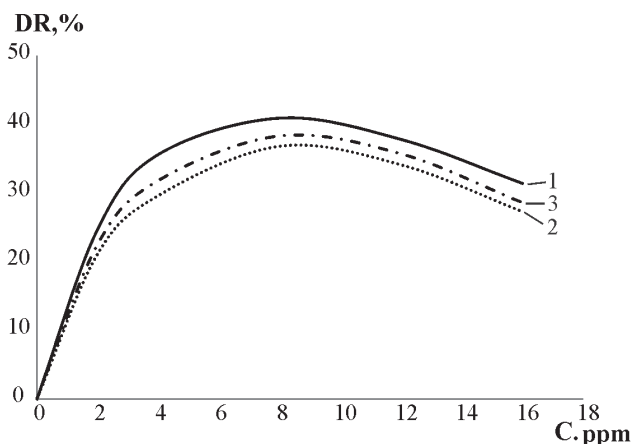


Рис. 3. Эффективность ПТП зависимости от их концентрации. Обозначения: 1 - ПТП водная дегазация, 2 - ПТП блочная полимеризация, 3 - ПТП безводная дегазация

Как отмечено выше, одной из главных характеристик полимера является «устойчивость к растворению» в углеводородах, этот показатель позволяет оценить время работы ПТП в трубопроводе. Мы провели сравнение присадок, полученных изученными нами способами, по их «устойчивости к растворению» в углеводородах.

Для этого готовили растворы ПТП в нефрасе С-2 с одинаковой концентрацией 4 ppm и совершали по 3 прогона на реометре. Кривые, приведенные на рис. 4, показывают, что во всех случаях величина DR заметно снижается с увеличением числа прогонов. Это свидетельствует, по видимому, об уменьшении молекулярной массы полимеров вследствие механической деструкции под действием сдвиговых напряжений в потоке.

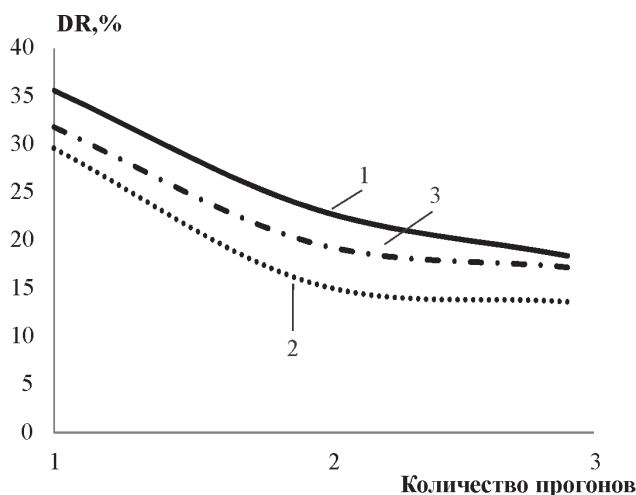


Рис. 4. Зависимость DR от количества прогонов. Обозначения: 1 - ПТП водная дегазация, 2 - ПТП блочная полимеризация, 3 - ПТП безводная дегазация

Данные, приведенные на рис. 4, подтверждают, что полимер, полученный растворной полимеризацией и выделенный методом водной дегазации, обладает более высокой эффективностью, чем два других исследованных полимера (при равных условиях механического воздействия). Наиболее устойчивая и эффективная присадка может быть получена именно при такой схеме производства.

Мы произвели сравнение эффективности полученной нами ПТП с импортными аналогами под торговой маркой CANOCO и BAKER (рис. 5).

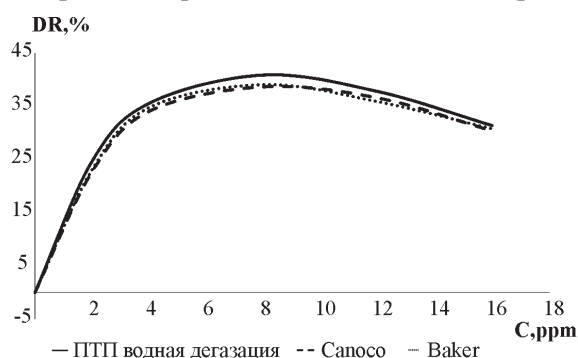


Рис. 5. Зависимость эффективности ПТП различных марок от концентрации в углеводородах.

Найдено, что максимальные значения DR для всех присадок примерно одинаковы и наблюдаются в районе 4 ppm. Таким образом, присадка, разработанная нами, не уступает импортным аналогам ни по показателю эффективности, ни по расходу (и даже превосходит по эффективности продукт фирмы CANOCO).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью создания суспензионной противотурбулентной присадки для транспортировки углеводородов (нефти) по трубопроводам изучена полимеризация гексена-1 в блоке и в растворе в присутствии катализатора Циглера-Натта. Найдено, что при полимеризации в растворе содержание фракции полимера необходимой высокой молекулярной массы (10-20 млн) на 10-15% больше, чем в случае блочной полимеризации. Установлены условия получения крошки полимера для изготовления суспензии, отвечающие требованиям в отношении допустимой деструкции полимера, «устойчивости к растворению» в углеводородах,

дисперсности и концентрации. Эти условия – выделение полимера методом водной дегазации, оптимальный размер частиц 300-500 мкм, содержание крошки полимера в дисперсии не более ~35%. Для приготовления товарной формы предложена и использована дисперсионная среда, представляющая собой смесь высших альфа-спиртов и двухатомных спиртов в присутствии солей стеариновых кислот в качестве стабилизаторов. Показано, что полученная нами присадка, не уступает импортным аналогам ни по показателю эффективности, ни по расходу (и даже несколько превосходит по эффективности продукт фирмы CANOCO).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хойт Д. Влияние добавок на сопротивление трения в жидкости / Д. Хойт // Теоретические основы инженерных расчётов. — 1972. — №2. — С. 1-31.
2. Toms B.A. Some observations of the flow of linear polymer solution through straight tubes at large Reynolds numbers / B.A. Toms // Proc. First Intern. Congr. on Rheology. — Amsterdam, 1948. — P. 135-141.
3. Pat. 4771799 USA, IPC3C08J 3/03; C08J 3/02; C09K 3/00; CIOL. Method for improving the performance of highly viscous concentrates of high molecular weight drag reducing polymers / Steven L., Max H.; applicant and owner Conoco, Inc. (USA). - № 07/114313; Fil. 29.10.87; Publ. 20.09.88. — 8 p.: ill.
4. Васильев Г. Г. Трубопроводный транспорт нефти / Г.Г. Васильев, Г.Е. Коробков, А.А. Коршак и [др.]; под ред. С.М. Вайнштока: Учеб. Для вузов: В 2 т. — М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. — Т. 1 — 407 с.
5. Гареев М. М. Результаты ввода в поток нефти присадки для снижения гидравлического сопротивления / М. М. Гареев, Г. В. Несын, В. Н. Монжай // Нефтяное хозяйство. — 1992. — №10. — С. 30 - 33.
6. Крендель Б.А. Металлокомплексный катализ полимеризации  $\alpha$ -олефинов / Б.А. Крендель, Л.А. Нехаева // Усп. химии. — 1990. — Т. 59, Вып. 12. — С.20-34.
7. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, V. 8, Ziegler-Natta Catalysts. — N.Y.: Wiley InterScience, 2009. — P. 517-536.

*Воропаев А. Ю., Юдин В. П., Вережников В. Н.*

*Воронежский государственный университет  
Воропаев А. Ю., аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии  
E-mail: faaaakel@mail.ru*

*Вережников В. Н., д.х.н., профессор кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии  
Тел.: +7 (473) 220-89-56  
E-mail: vvn@chem.vsu.ru*

*Воронежский филиал ФГУП научно-исследовательского института синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева  
Юдин В.П., к.х.н., ведущий научный сотрудник.  
Тел.: +7 920 225-03-84*

*Voronezh State University  
Voropayev A. Yu., postgraduate student of the department of High Molecular Compounds and Colloid Chemistry  
E-mail: faaaakel@mail.ru*

*Verezhnikov V. N., Dr. Sci. Chem., professor of chair of High Molecular Compounds and Colloid Chemistry  
Ph.: +7 (473) 220-89-56  
E-mail: vvn@chem.vsu.ru*

*Voronezh branch of FSUE S.V. Lebedev Scientific Research Institute of Synthetic Rubber  
Yudin V. P., PhD., leading researcher.  
Ph.: +7 920 225-03-84*